

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-273111

(43)Date of publication of application : 26.09.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/3205  
G02F 1/13  
H01L 21/288

(21)Application number : 2002-070393

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 14.03.2002

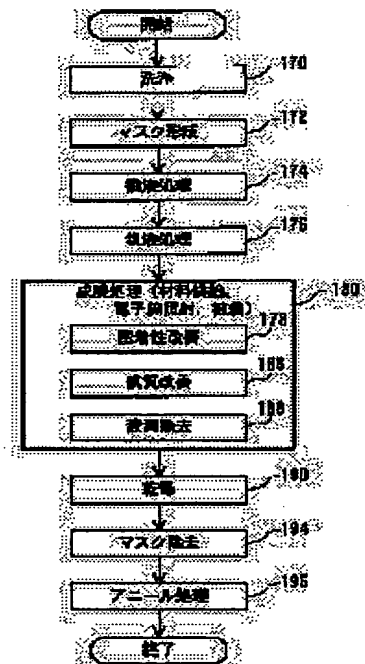
(72)Inventor : MORI YOSHIKI  
TAKAGI KENICHI  
MIYAGAWA TAKUYA  
SATO MITSURU  
ASUKE SHINTARO

(54) METHOD FOR FORMING FILM AND DEVICE MANUFACTURED BY USING THE METHOD, AND METHOD FOR MANUFACTURING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a mask which reduces manufacturing costs.

SOLUTION: The method for forming a film of a given pattern on the surface of a member to be treated comprises a process (S178) for improving the adhesiveness of a pattern material solution to the member to be treated, a process (S180) for filling the pattern material solution into pattern forming recesses formed in the mask on the surface of the member to be treated, a process (S186) for improving the quality of a pattern film to be formed by treating the pattern material solution, a process (S188) for removing the pattern material solution attached to the mask, a process (S190) for drying the pattern material solution, and a process for performing annealing to the pattern film (S196).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-273111  
(P2003-273111A)

(43)公開日 平成15年9月26日(2003.9.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 L 21/3205		G 0 2 F 1/13	1 0 1 2 H 0 8 8
G 0 2 F 1/13	1 0 1	H 0 1 L 21/288	Z 4 M 1 0 4
H 0 1 L 21/288		21/88	B 5 F 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 22 頁)

(21)出願番号 特願2002-70393(P2002-70393)

(22)出願日 平成14年3月14日(2002.3.14)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 森 義明

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 ▲高▼木 憲一

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74)代理人 100091306

弁理士 村上 友一 (外1名)

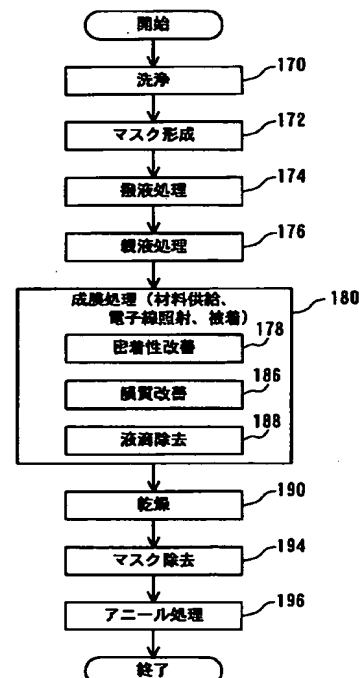
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 成膜方法及びその方法を用いて製造したデバイス、並びにデバイスの製造方法

(57)【要約】

【課題】 製造コストの削減が可能な、マスク形成方法の提供を目的とする。

【解決手段】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、被処理部材に対するパターン材料溶液の密着性改善を行う工程(S178)と、被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部にパターン材料溶液を充填する工程(S180)と、パターン材料溶液を処理することにより形成すべきパターン被膜の膜質改善を行う工程(S186)と、マスク上に付着したパターン材料溶液を除去する工程(S188)と、パターン材料溶液を乾燥させる工程(S190)と、パターン被膜をアニール処理する工程(S196)とを、行う構成とした。



【特許請求の範囲】

【請求項１】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材を洗浄した後に、  
前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程を行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項２】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、  
前記パターン材料溶液を乾燥させる工程とを、  
行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 3】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、  
前記パターン被膜をアニール処理する工程とを、  
行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項４】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、  
前記パターン材料溶液を処理することにより、形成すべき前記パターン被膜の膜質改善を行う工程とを、  
行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 5】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材に対するパターン材料溶液の密着性改善を行う工程と、  
前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、前記パターン材料溶液を充填する工程とを、  
行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項6】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、  
前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程とを、  
行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 7】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、  
前記パターン材料溶液を乾燥させる工程と、  
前記パターン被膜をアニール処理する工程とを、  
行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 8】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹

部に、パターン材料溶液を充填する工程と、前記パターン材料溶液を処理することにより、形成すべき前記パターン被膜の膜質改善を行う工程と、前記パターン材料溶液を乾燥させる工程とを、行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 9】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材に対するパターン材料溶液の密着性改善を行う工程と、

前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、前記パターン材料溶液を充填する工程と、前記パターン材料溶液を乾燥させる工程とを、行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項１０】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、  
前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程と、

前記パターン材料溶液を乾燥させる工程とを、  
行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 11】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、  
前記パターン材料溶液を処理することにより、形成すべき前記パターン被膜の膜質改善を行う工程と、  
前記パターン被膜をアニール処理する工程とを、  
行うことを特徴とする成膜方法。

30 【請求項 12】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材に対するパターン材料溶液の密着性改善を行う工程と、  
前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、前記パターン材料溶液を充填する工程と、  
前記パターン被膜をアニール処理する工程とを、  
行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 13】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、

40 前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、  
前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程と、  
前記パターン被膜をアニール処理する工程とを、  
行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項１４】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材に対するパターン材料溶液の密着性改善を行う工程と、

前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹

部に、前記パターン材料溶液を充填する工程と、  
前記パターン材料溶液を処理することにより、形成すべき前記パターン被膜の膜質改善を行う工程とを、  
行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 15】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、  
前記パターン材料溶液を処理することにより、形成すべき前記パターン被膜の膜質改善を行う工程と、  
前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程とを、  
行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 16】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材に対するパターン材料溶液の密着性改善を行う工程と、  
前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、前記パターン材料溶液を充填する工程と、  
前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程とを、  
行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 17】 被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、  
前記被処理部材に対するパターン材料溶液の密着性改善を行う工程と、  
前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、前記パターン材料溶液を充填する工程と、  
前記パターン材料溶液を処理することにより、形成すべき前記パターン被膜の膜質改善を行う工程と、  
前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程と、  
前記パターン材料溶液を乾燥させる工程と、  
前記パターン被膜をアニール処理する工程とを、  
行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 18】 請求項 2、請求項 3、請求項 7、請求項 8、請求項 9、請求項 10、請求項 11、請求項 12、請求項 13、請求項 17 のいずれかに記載の成膜方法を実施する前に、  
前記被処理部材を予備加熱する工程を行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 19】 請求項 1 ないし 18 のいずれかに記載の成膜方法を実施する前に、  
前記マスクの表面に、前記パターン材料溶液に対する撥液処理を行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 20】 請求項 1 ないし 19 のいずれかに記載の成膜方法を実施する前に、  
前記パターン形成用凹部の底部に、前記パターン材料溶液に対する親液処理を行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 21】 請求項 2 ないし 20 のいずれかに記載

の成膜方法を実施する前に、  
前記被処理部材を洗浄する工程を行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 22】 前記アニール処理工程は、前記パターン被膜の膜質を維持する活性ガス雰囲気で行うことを特徴とする、請求項 3、請求項 7、請求項 11、請求項 12、請求項 13、または請求項 17 に記載の成膜方法。

【請求項 23】 前記アニール処理工程は、前記パターン被膜の膜質を改善する活性ガス雰囲気で行うことを特徴とする、請求項 3、請求項 7、請求項 11、請求項 12、請求項 13、または請求項 17 に記載の成膜方法。

【請求項 24】 請求項 1 ないし 23 のいずれかに記載の成膜方法を実施した後に、  
前記パターン被膜の表面を成形する工程を行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 25】 請求項 1 ないし 23 のいずれかに記載の成膜方法を実施した後に、  
前記パターン被膜を修復する工程を行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項 26】 前記パターン材料溶液の充填工程は、ミスト化した前記パターン材料溶液を前記被処理部材の表面に散布することにより行うことを特徴とする、請求項 1 ないし 25 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 27】 前記パターン材料溶液の充填工程は、前記被処理部材にバイアス電圧を印加してミスト化した前記パターン材料溶液を吸着することにより行うことを特徴とする、請求項 26 に記載の成膜方法。

【請求項 28】 前記パターン材料溶液の充填工程は、ミスト化した前記パターン材料溶液に電子線を照射して前記パターン材料溶液を帯電させることにより行うことを特徴とする、請求項 27 に記載の成膜方法。

【請求項 29】 前記パターン材料溶液の充填工程は、前記被処理部材を回転させることにより行うことを特徴とする、請求項 1 ないし 28 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 30】 前記各工程は、同一装置内にて行うことを特徴とする、請求項 1 ないし 29 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 31】 請求項 1 ないし請求項 30 のいずれかに記載の成膜方法を使用して製造したことを特徴とするデバイス。

【請求項 32】 被処理部材上に薄膜を形成する成膜工程を含むデバイスの製造方法であって、  
前記成膜工程は、請求項 1 から請求項 30 のいずれか 1 項に記載された成膜形成方法を用いて、前記被処理部材表面のマスクにより形成されたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填することを特徴とするデバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成膜方法及びその方法を用いて製造したデバイス、並びにデバイスの製造方法に関するものであり、特にデバイス類の製造の際に、減圧環境を必要とせず大気圧の近傍でパターン被膜を形成するための成膜方法、およびこの方法により製造されたデバイス等に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】従来、半導体装置を製造する際には、ウェハ基板の表面に素子を形成した後、これら素子の上層側に配線パターンを形成するようにしている。図14および図15は、従来のパターンニング工程を示す工程図である。図14(1)に示すような半導体ウェハ1の表面に例えば配線を形成するためには、図示しない絶縁膜が形成された半導体ウェハ1の表面に、図14(2)に示すようにプラズマCVDを行い、配線層2をその上層に形成する。なお当該配線層2の形成はスパッタリングによって形成してもよい。

【0003】このように半導体ウェハ1の上層に配線層2を形成した後は、当該配線層2の上層にフォトレジストを塗布してレジスト膜を形成し、これを感光工程、フォトリソグラフィ工程へと導入し、図14(3)に示すようにパターンニングされたレジスト膜3を形成する。

【0004】そして図15(1)に示すように、半導体ウェハ1をドライエッチング工程に導入し、レジスト膜3をマスクとして配線層2のエッチングを行う。この状態を図15(2)に示す。こうしてレジスト膜3の下層のみに配線層2を残した後は、溶剤によって前記配線層2の上層に位置するレジスト膜3の除去を行う。

【0005】このような工程を経れば、図15(3)に示すように、半導体ウェハ1の表面に配線パターン4を形成することができる。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし上述した製造プロセスおよびこのプロセスにより製造された半導体装置では、以下に示すような問題点があった。すなわち従来の工程は、そのほとんどが真空状態(減圧環境)で行われていることから、これら製造工程では真空処理設備が不可欠である。そしてこれら真空処理設備では、その処理を行うにあたり周辺の排気や冷却水等の基礎設備関連を含めた消費エネルギーが莫大になっており、製造工程に必要なエネルギーの6割以上を占めているという問題があった。

【0007】なお消費エネルギーの増加は、真空処理設備の次の構成要素が要因であると考えられる。大気圧の環境から真空状態にワークを搬送させるためのチャンバロードロックや、処理室を真空にするための複数のドライポンプやターボポンプ。またスループットを向上させるためのチャンバの複数化によって生じるフットプリントの増大、それに伴うクリーンルーム面積の増大。またそれを維持する基礎設備の増加等が挙げられる。加え

て、プラズマCVDではチャンバークリーニングに多量のPFCガスを使用し、排出しており、地球温暖化およびオゾン層破壊などの地球環境に大きな負荷を与えている。

【0008】本発明は、上記従来の問題点に着目し、製造コストの削減が可能な、またPFCガスの使用量削減が可能な、成膜方法を提供することを目的とする。加えて本発明は、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることが可能な成膜方法の提供を目的とする。また、所望形状のパターン被膜を得ることが可能な成膜方法の提供を目的とする。パターン被膜への不純物の混入を防止可能な成膜方法の提供を目的とする。

【0009】なお本発明は、上記の成膜方法を使用して製造したデバイス、およびデバイスの製造方法を提供することも目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明に係る成膜方法は、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材を洗浄した後に、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程を行う構成とした。

【0011】従来の被処理部材表面に形成されたパターン材料を除去するという工程から、凹部につける／埋めるといった工程に転換したことから、上述した各工程を全て大気圧または大気圧近傍の環境で行うことができる。このため真空設備を設ける必要がなく、当該設備を稼働させるためのエネルギーを削減することが可能になる。従って、製造コストを削減することができる。

【0012】なおパターン材料溶液には、パターン材料の超微粒子を溶媒に分散させたもの、またはパターン材料の化合物を溶媒に溶解させたもの等を使用することができる。溶媒には、水または過酸化水素水などの無機溶媒を使用することができる。また、アルコール類、有機エステル類、アルカ系、エーテル系、脂環式、芳香族系、ケトン系、カルボン酸またはアミン系などの有機溶媒を使用することができる。溶媒は、沸点、濡れ性、粘度または溶質の不溶性若しくは可溶性などの性質を、必要に応じて調整した上で使用することができる。一方、パターン材料溶液には、アニオン、ノニオン若しくはカチオン等の界面活性剤、またはシラン系、アルミネート系若しくはチタネート系等のカップリング剤などを、添加剤として使用することができる。

【0013】なお成膜工程は、塗布または含浸など湿式により行う場合には、LSMCD(Liquid Source Mist ed Chemical Deposition)、スピン、スプレー、ディップまたはダイレクト塗布(CAP Coat)などの方法を使用することができる。また蒸着またはCVDなど乾式により行う場合には、MOCVD、常圧CVD、P-CVD、光CVDまたは熱CVDなどの方法を用いることができる。

【0014】なお、LSMCD法による成膜において、ミスト化したパターン材料溶液に照射する電子線のエネルギー、または成膜処理室内に印加するバイアス電界の強度などを調整することにより、成膜速度の制御を行うことができる。また湿式成膜の場合には、パターン材料溶液に添加剤（誘電率の高い溶剤：例えばn-オクタン）を添加することによっても、成膜速度の制御を行うことができる。

【0015】また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、前記パターン材料溶液を乾燥させる工程とを、行う構成とした。また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、前記パターン被膜をアニール処理する工程とを、行う構成とした。成膜中は、パターン材料溶液と雰囲気との接触面積が大きく、溶媒が蒸発しやすい状態にある。従って、乾燥時間を短縮することが可能となり、製造コストを削減することができる。なお、乾燥工程およびアニール処理工程は、ヒータまたはランプ等を用いて被処理部材を加熱することにより行うことができる。なお、乾燥工程は上記溶媒の沸点以下の温度で行う。

【0016】また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、前記パターン材料溶液を処理することにより、形成すべき前記パターン被膜の膜質改善を行う工程とを、行う構成とした。パターン材料溶液を処理することにより、確実に膜質改善を行うことが可能となり、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることができる。

【0017】なお膜質改善工程は、雰囲気を制御することにより、また湿式成膜の場合にはパターン材料溶液に添加剤を添加することにより、行うことができる。湿式成膜の添加剤として、過酸化水素水、硝酸若しくは過塩化酸溶液等の酸化剤、蟻酸、シュウ酸若しくはヨウ化水素等の還元剤などを使用することができる。また雰囲気には、プラズマ、電子銃若しくは光励起法等により活性化したF、O若しくはH等のラジカルを含むガス、またはN<sub>2</sub>若しくはAr等の不活性ガスなどを導入することができる。なお導入したガスに対して、紫外線、レーザまたは電子線等の照射を行ってもよい。なお雰囲気は必要に応じて、ボイドを防止するため高圧にしたり、また例えば1 Torr以下に減圧にしたりすることができる。

【0018】また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材に対するパターン材料溶液の密着性改善を行う工程と、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、前

記パターン材料溶液を充填する工程とを、行う構成とした。これにより、パターン材料溶液の充填の直前または充填と同時に密着性改善処理を行うことができるので、良好な密着性を確保することが可能となり、所望形状のパターン被膜を得ることができる。

【0019】なお密着性改善工程は、湿式の場合には、純水処理、オゾン水等による酸化処理、酸による処理、アルカリによる処理、アニオン、ノニオン若しくはカチオン等の界面活性剤による処理、シラン系、アルミネート系若しくはチタネート系等のカップリング剤による処理、SAM膜の形成、または有機溶剤による処理などによって行うことができる。また乾式の場合には、紫外線処理、プラズマ、電子銃若しくは光励起法等により活性化したオゾンガス等による酸化処理、電子線照射、シラン系等のカップリング剤の蒸着、またはポリエチレン等のプラズマ重合などによって行うことができる。なお、紫外線または電子線等を被処理部材に直接照射することによっても行うことができる。

【0020】また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程とを、行う構成とした。これにより、パターン材料溶液を乾燥前に簡単に除去することができるので、製造コストを削減することができる。なお、パターン材料溶液の液滴除去工程は、スピン、ワイピング、斜方式、または超音波などを用いて行うことができる。

【0021】また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、前記パターン材料溶液を乾燥させる工程と、前記パターン被膜をアニール処理する工程とを、行う構成とした。

【0022】また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、前記パターン材料溶液を処理することにより、形成すべき前記パターン被膜の膜質改善を行う工程と、前記パターン材料溶液を乾燥させる工程とを、行う構成とした。この場合、高温下で膜質改善が促進されるので、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることができる。

【0023】また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材に対するパターン材料溶液の密着性改善を行う工程と、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、前記パターン材料溶液を充填する工程と、前記パターン材料溶液を乾燥させる工程とを、行う構成とした。

【0024】また、被処理部材の表面に所定パターンの

被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程と、前記パターン材料溶液を乾燥させる工程とを、行う構成とした。

【0025】また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、前記パターン材料溶液を処理することにより、形成すべき前記パターン被膜の膜質改善を行う工程と、前記パターン被膜をアニール処理する工程とを、行う構成とした。この場合、高温下で膜質改善が促進されるので、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることができる。

【0026】また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材に対するパターン材料溶液の密着性改善を行う工程と、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、前記パターン材料溶液を充填する工程と、前記パターン被膜をアニール処理する工程とを、行う構成とした。

【0027】また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程と、前記パターン被膜をアニール処理する工程とを、行う構成とした。

【0028】また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材に対するパターン材料溶液の密着性改善を行う工程と、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、前記パターン材料溶液を充填する工程と、前記パターン材料溶液を処理することにより、形成すべき前記パターン被膜の膜質改善を行う工程とを、行う構成とした。

【0029】また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程と、前記パターン材料溶液を処理することにより、形成すべき前記パターン被膜の膜質改善を行う工程と、前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程とを、行う構成とした。

【0030】また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材に対するパターン材料溶液の密着性改善を行う工程と、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、前記パターン材料溶液を充填する工程と、前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程とを、行う構成とした。

【0031】また、被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材に対するパターン材料溶液の密着性改善を行う工程と、前記被

理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、前記パターン材料溶液を充填する工程と、前記パターン材料溶液を処理することにより、形成すべき前記パターン被膜の膜質改善を行う工程と、前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程と、前記パターン材料溶液を乾燥させる工程と、前記パターン被膜をアニール処理する工程とを、行う構成とした。

【0032】以上のいずれの構成によっても、各工程を同じ処理室内で行うことが可能となり、製造コストを削減することができる。また、被処理部材を大気中に晒すことなく各工程を実施することができるので、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることができる。

【0033】また、請求項1、請求項4、請求項5、請求項6、請求項11、請求項12、請求項13、請求項14、請求項15、または請求項16に記載の成膜方法を実施した後に、前記パターン材料溶液を乾燥させる工程を行う構成としてもよい。この場合には、乾燥工程の条件を独立して設定することにより、パターン被膜の表面を所望形状に成形することができる。

【0034】また、請求項1、請求項2、請求項5、請求項6、請求項9、請求項10、または請求項16に記載の成膜方法を実施した後に、前記パターン被膜をアニール処理する工程を行う構成としてもよい。この場合には、アニール処理工程に特に適した雰囲気独立して設定することにより、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることができる。

【0035】なお乾燥工程は、プラズマ、電子銃若しくは光励起法等による活性化ガス雰囲気若しくは不活性ガス雰囲気での減圧乾燥、マイクロ波加熱、高周波加熱、昇温ステップ法等によるランプ加熱、または昇温ステップ法等によるヒータ加熱等によって行うことができる。なおアニール処理工程も、上記方法によって行うことができる。

【0036】また、請求項1、請求項4、請求項5、または請求項14に記載の成膜方法を実施した後に、前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程を行う構成としてもよい。この場合には、パターン材料溶液の除去手段を成膜処理装置に付加する必要がなくなり、装置が簡略化され、製造コストを削減することができる。

【0037】また、請求項1、請求項4、請求項5、請求項6、請求項14、請求項15、または請求項16に記載の成膜方法を実施した後に、前記パターン材料溶液を乾燥させる工程と、前記所定パターンの被膜をアニール処理する工程とを、順次行う構成としてもよい。これにより、所望形状のパターン被膜を得ることが可能となり、また所望の膜質を有するパターン被膜を得ることが可能となる。

【0038】また、請求項1、請求項4、請求項5、または請求項14に記載の成膜方法を実施した後に、前記



マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程と、前記パターン材料溶液を乾燥させる工程とを、順次行う構成としてもよい。

【0039】また、請求項1、請求項4、請求項5、または請求項14に記載の成膜方法を実施した後に、前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程と、前記パターン被膜をアニール処理する工程とを、順次行う構成としてもよい。

【0040】また、請求項1、請求項4、請求項5、または請求項14に記載の成膜方法を実施した後に、前記マスク上に付着した前記パターン材料溶液を除去する工程と、前記パターン材料溶液を乾燥させる工程と、前記パターン被膜をアニール処理する工程とを、順次行う構成としてもよい。上記の乾燥工程またはアニール処理工程の前には、パターン材料溶液は液体の状態であり、マスク上から簡単に除去することができる。従って、製造コストを削減することができる。

【0041】また、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、請求項12、または請求項14に記載の成膜方法における、前記乾燥工程または前記アニール処理工程の後に、前記マスク上に付着した前記パターン材料を除去する工程を行う構成としてもよい。この場合には、乾燥工程又はアニール処理工程によりパターン材料が硬化した後にこれを除去するので、パターン材料溶液の除去手段を成膜処理装置に付加する必要がなくなる。従って、装置が簡略化され、製造コストを削減することができる。なお、マスク上に付着したパターン材料は固体の状態であり、CMPまたは、超音波などを用いて除去することができる。

【0042】また、請求項2、請求項3、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、請求項12、請求項13、請求項17のいずれかに記載の成膜方法を実施する前に、前記被処理部材を予備加熱する工程を行う構成としてもよい。これにより、乾燥時間またはアニール処理時間を短縮することが可能となり、製造コストを削減することができる。なお予備加熱工程は、ランプ加熱または抵抗加熱によって行うことができる。

【0043】また、請求項1ないし18のいずれかに記載の成膜方法を実施する前に、前記マスクの表面に、前記パターン材料溶液に対する撥液処理を行う構成としてもよい。これにより、パターン材料溶液の充填時間を短縮することが可能となり、またマスク上の余分なパターン材料溶液の除去時間を短縮することが可能となる。従って、製造コストを削減することができる。

【0044】なお撥液処理工程は、湿式の場合には、アニオン、ノニオン若しくはカチオン等の界面活性剤によるディップ処理、シラン系アルミネート系若しくはチタネート系等のカップリング剤による処理、SAM膜の形成等によって行うことができる。また乾式の場合には、プラズマ、電子銃若しくは光励起法を用いたフッ化処

理、フッ素樹脂膜若しくはシリコン膜等のプラズマ重合、プラズマ、電子銃若しくは光励起法等により生成したオゾンガス等による酸化処理、シラン系等のカップリング剤の蒸着等によって行うことができる。

【0045】また、請求項1ないし19のいずれかに記載の成膜方法を実施する前に、前記パターン形成用凹部の底部に、前記パターン材料溶液に対する親液処理を行う構成としてもよい。これによりパターンニング精度が向上し、所望形状のパターン被膜を得ることができる。

【0046】なお親液処理工程は、湿式の場合には、純水処理、オゾン水等による酸化処理、フッ化水素等の酸による処理、アルカリによる処理、アニオン、ノニオン若しくはカチオン等の界面活性剤によるディップ処理、シラン系アルミネート系若しくはチタネート系等のカップリング剤による処理、SAM膜の形成、または有機溶剤による処理等によって行うことができる。また乾式の場合には、紫外線処理、プラズマ、電子銃若しくは光励起法等により生成したオゾンガス等による酸化処理、電子線照射、シラン系等のカップリング剤の蒸着、またはポリエチレン等のプラズマ重合等によって行うことができる。

【0047】また、請求項1ないし19のいずれかに記載の成膜方法を実施する前に、前記マスクの表面に、前記パターン材料溶液に対する撥液処理を行うとともに、前記パターン形成用凹部の底部に、前記パターン材料溶液に対する親液処理を行う構成としてもよい。これにより、製造コストを削減できるとともに、所望形状のパターン被膜を得ることができる。

【0048】また、請求項2ないし20のいずれかに記載の成膜方法を実施する前に、前記被処理部材を洗浄する工程を行う構成としてもよい。これにより、パターン被膜への不純物の混入を防止することができる。なお洗浄工程は、湿式の場合には、純水洗浄、オゾン水等による酸化洗浄、酸・アルカリ洗浄（RCA洗浄）、有機洗浄、フッ化水素等によるライトエッチング、または二酸化炭素等による超臨界処理等によって行うことができる。また乾式の場合には、紫外線洗浄、オゾンガス等による酸化洗浄、またはプラズマ、電子銃若しくは光励起法等により活性化したガス等によるアッシングなどによって行うことができる。

【0049】また前記乾燥工程の前に、前記マスク上に付着した不要液剤を除去する工程を行う構成としてもよい。乾燥前の液体の状態であれば、簡単に除去することが可能であり、製造コストを削減することができる。また前記乾燥工程の前に、前記パターン材料溶液の硬化剤を導入する工程を行う構成としてもよい。これにより、乾燥時間の短縮が可能となり、製造コストを削減することができる。

【0050】また前記乾燥工程の前に、形成すべき前記パターン被膜の膜質改善剤を塗布する工程を行う構成と

してもよい。これにより、乾燥とともに膜質改善を行うことが可能となり、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることができる。

【0051】また前記乾燥工程は、前記パターン被膜の表面形状を観察しながら温度を上昇させて、前記パターン被膜表面を所望形状に成形しつつ行う構成としてもよい。乾燥温度の上昇速度により、パターン材料溶液に含まれる溶媒の蒸発態様が変化するので、所望形状のパターン被膜を得ることができる。

【0052】また前記乾燥工程の後に、前記マスク上のパターン材料の残さを除去する工程を行う構成としてもよい。これにより、パターン被膜への不純物の混入を防止することができる。また、被処理部材上のマスク兼用構造物の表面を、平坦化することができる。

【0053】また前記アニール処理工程の前に、前記マスク上に付着した不要液剤を除去する工程を行う構成としてもよい。アニール処理前の液体の状態であれば、簡単に除去することが可能であり、製造コストを削減することができる。また前記アニール処理工程の前に、前記被処理部材上の構造物の表面を成形する工程を行う構成としてもよい。これにより、パターン被膜やマスク兼用絶縁膜等の構造物を所望形状に成形できるとともに、マスク上に付着しているパターン材料の残さを除去することが可能となる。従って、パターン被膜への不純物の混入を防止することができる。

【0054】また前記アニール処理工程の前に、前記被処理部材を洗浄する工程を行う構成としてもよい。これにより、パターン被膜への不純物の混入を防止することができる。また前記アニール処理工程の前に、前記パターン被膜の膜質改善剤を塗布する工程を行う構成としてもよい。これにより、アニール処理とともにパターン被膜の表層改質を行うことが可能となり、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることができる。

【0055】また前記アニール処理工程は、前記パターン被膜の膜質を維持する活性ガス雰囲気で行う構成としてもよい。これにより、アニール処理にともなう膜質変化を防止することが可能となり、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることができる。

【0056】また前記アニール処理工程は、前記パターン被膜の膜質を改善する活性ガス雰囲気で行う構成としてもよい。これにより、アニール処理とともに膜質改善を行うことが可能となり、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることができる。また、請求項1ないし23のいずれかに記載の成膜方法を実施した後に、前記パターン被膜の表面を成形する工程を行う構成としてもよい。これにより、所望形状のパターン被膜を得ることができる。

【0057】なお成形工程は、湿式の場合には、スピンエッチまたはCMPによるマスク上面の被覆膜除去等によって行うことができる。また乾式の場合には、プラズ

マ、電子銃若しくは光励起法等により活性化したガス等によるエッチバック等によって行うことができる。

【0058】また、請求項1ないし23のいずれかに記載の成膜方法を実施した後に、前記パターン被膜を修復する工程を行う構成としてもよい。これにより、パターン被膜の電氣的・機械的ダメージが修復され、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることができる。なお修復処理工程は、マイクロ波加熱、高周波加熱、ランプ加熱、またはヒータ加熱等によって行うことができる。

【0059】また、請求項1ないし25のいずれかに記載の成膜方法を実施した後に、前記パターン被膜の次成膜材料に対する親液処理を施す工程を行う構成としてもよい。これにより、次成膜層との密着性を向上させることができる。なお親液処理工程は、湿式の場合には、純水処理、オゾン水等による酸化処理、酸・アルカリ処理、アニオン、ノニオン若しくはカチオン等の界面活性剤によるディップ処理、シラン系、アルミネート系若しくはチタネート系等のカップリング剤処理、SAM膜の形成、または有機溶剤処理等によって行うことができる。また乾式の場合には、紫外線処理、プラズマ、電子銃若しくは光励起法等により生成したオゾンガス等による酸化処理、電子線照射、シラン系等のカップリング剤の蒸着、またはポリエチレン等のプラズマ重合等によって行うことができる。

【0060】なお前記各工程は、前記被処理部材を不活性ガス雰囲気中に保持して行う構成としてもよい。なお前記各工程の間における前記被処理部材の搬送は、前記被処理部材を不活性ガス雰囲気中に保持して行う構成としてもよい。これにより、パターン材料の酸化およびコージョンの防止が可能となり、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることができる。

【0061】なお前記各工程は、前記被処理部材を活性ガス雰囲気中に保持して行う構成としてもよい。なお前記各工程の間における前記被処理部材の搬送は、前記被処理部材を活性ガス雰囲気中に保持して行う構成としてもよい。これにより、パターン材料の酸化および還元防止が可能となり、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることができる。

【0062】なお前記パターン材料溶液の充填工程は、ミスト化した前記パターン材料溶液を前記被処理部材の表面に散布することにより行うことができる。液体材料を使用することにより、被処理部材に直接作用させることが可能となり、従来のようなPFCガスを使用した成膜処理室内の洗浄が不要となる。また、被処理部材の表面全体に均質なパターン被膜を形成することができる。なお前記パターン材料溶液の充填工程は、前記被処理部材にバイアス電圧を印加してミスト化した前記パターン材料溶液を吸着することにより行うことができる。これにより成膜速度が向上し、製造コストを削減することができる。

【0063】なお前記パターン材料溶液の充填工程は、ミスト化した前記パターン材料溶液に電子線を照射して前記パターン材料溶液を帯電させることにより行うことができる。これにより成膜速度が向上し、製造コストを削減することができる。なお電子線の照射により、パターン材料溶液とともに処理室内に供給された反応ガスを活性化することができるので、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることができる。

【0064】なお前記パターン材料溶液の充填工程は、前記被処理部材を回転させることにより行うことができる。これにより、マスク上に付着したパターン被膜のエッチバック工程を省略することができるので、製造コストを削減することができる。また前記各工程は、同一装置内にて行う構成としてもよい。各工程を同じ処理室内で行うことにより、製造コストを削減することができる。

【0065】一方、本発明に係るデバイスは、請求項1ないし請求項30のいずれかに記載の成膜方法を使用して製造した構成とした。これにより、上記効果を伴ってデバイスを製造することができる。

【0066】一方、本発明に係るデバイスの製造方法は、被処理部材上に薄膜を形成する成膜工程を含むデバイスの製造方法であって、前記成膜工程は、請求項1から請求項30のいずれか1項に記載された成膜形成方法を用いて、前記被処理部材表面のマスクにより形成されたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する構成とした。これにより、上記効果を伴ってデバイスを製造することができる。

#### 【0067】

【発明の実施の形態】本発明に係る成膜方法、成膜方法及びその方法を用いて製造したデバイス、並びにデバイスの製造方法の好ましい実施の形態を、添付図面に示して詳細に説明する。なお以下に記載するのは本発明の実施形態の一態様にすぎず、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0068】最初に、第1実施形態について説明する。第1実施形態に係る成膜方法は、図1に示すように、液晶表示装置35の表示電極52として、ガラス基板等の被処理部材の表面に、ITO (Indium Tin Oxide) の被膜を形成するものである。

【0069】液晶表示装置の表示電極および共通電極として、ITOの被膜が利用されている。図1に液晶表示装置の説明図を示す。なお図1は、液晶表示装置の1画素分の側面断面図である。液晶表示装置35は、主に、TFTアレイ基板56、カラーフィルタ基板40、および液晶層50で構成される。TFTアレイ基板56は、液晶駆動用スイッチング素子であるTFT58および表示電極52等を、ガラス基板54上に形成したものである。カラーフィルタ基板40は、ガラス基板42上にカラーフィルタ44および保護膜46を形成し、さらにそ

の表面に共通電極48を形成したものである。一方の液晶層50は、TFTアレイ基板56とカラーフィルタ基板40とをシール剤（不図示）を用いて張り合わせた後、それらの隙間に液晶を注入して形成する。そして、表示電極52と共通電極48との間に電圧を印加すると、液晶分子51の再配列が起こり、光を透過または遮断するようになる。上記操作を液晶表示装置の各画素について行うことにより、液晶表示装置は画像を表示する。

10 【0070】上述した液晶表示装置の表示電極52および共通電極48として、透明導電性膜であるITOの被膜が利用されている。ITOは、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) に酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) を1~5重量%ドープしたものである。後述するLSMCD法によりITOの被膜を形成する場合には、ITOの超微粒子（粒子径0.1  $\mu\text{m}$ 以下）を有機溶媒に分散させたパターン材料溶液を使用することができる。また、ジブチルスズジアセテート (DBTDA) およびインジウムアセチルアセトナート ( $\text{InAA}$ ) を有機溶媒に溶解したパターン材料溶液  
20 (錫 (Sn) 2~10%添加) を使用することもできる。有機溶媒には、アセチルアセトン、イソプロピルピフェニルなどが使用可能であり、濃度0.2mol/L程度に希釈して使用する。

【0071】ところで、液晶表示装置の表示電極として使用されるITO被膜は、電気抵抗値が低く光透過率が高いほど好ましい。なおITO被膜は、その内部に含まれる酸化物の割合を調整することにより、電気抵抗値および光透過率を調整することができる。一般に、酸化物の割合が高ければ光透過率は高くなり、酸化物の割合が低ければ電気抵抗値は低くなる。そして、成膜中のITOにフッ素ラジカルを導入すれば、酸化物の割合が減少して電気抵抗値は低くなる。また、オゾンラジカルを導入すれば、酸化物の割合が増加して光透過率は高くなる。なお、フッ素ラジカルおよびオゾンラジカルは、それぞれ四フッ化炭素 ( $\text{CF}_4$ ) ガス等および酸素ガス等を活性化することにより生成することができる。従って、四フッ化炭素ガス等および酸素ガス等を反応ガスとして、ITO被膜の膜質改善を行うことができる。

【0072】そして、被処理部材の表面にITO被膜を  
40 形成するには、以下のような成膜処理装置を使用する。図2に成膜処理装置の説明図を示す。成膜処理装置230は、処理室231を有し、処理室231内に設けた処理ステージ232の上に、ガラス基板などの被処理部材310を配置するようにしてある。また、処理ステージ132の下方には加熱手段252が設置され、被処理部材310の温度調節を可能としている。なお、処理ステージの上方にハロゲンランプ等を設置して、被処理部材の温度調節を可能としてもよい。さらに、処理ステージ232は矢印254のように水平面内を回転可能に形成  
50 され、被処理部材310を回転可能としている。加え

て、処理ステージ 232 は直流または交流電源 256 に接続され、被処理部材 310 の表面を帯電可能としている。

【0073】一方、被処理部材 310 を配置する処理ステージ 232 と対向するように、処理室 231 の天井部にノズル 292 が配設してある。ノズル 292 は、流量制御弁 293 を備えた供給配管 294 を介してパターン材料溶液供給部 290 に接続してあり、パターン材料溶液供給部 290 からのパターン材料溶液 298 をミスト化して、処理ステージ 232 の上に配置した被処理部材 310 に吹き付けることができるようにしてある。また、処理室 231 の上部には、流量制御弁 242 を備えた供給配管 238 を介して反応ガス供給部 240 が接続してあり、処理室 231 に反応ガスを供給できるようにしてある。さらに処理室 231 の下部には、排気弁 244 を備えた排気管 246 の一端が接続してあり、排気管 246 の他端に接続された排気ポンプ 248 によって、処理室 231 の内部を排気することができるようにしてある。排気ポンプ 248 の吐出した排気ガスは、必要に応じて図示しない除外装置に送られる。

【0074】また、ノズル 292 のやや下方であって、パターン材料溶液 298 の流れの側方には、電子線照射ユニット（電子線照射管）234 が配設してある。この電子線照射ユニット 234 は、本実施形態の場合、加速電圧が 30～75 kV のウシオ電機株式会社製の Min-E B が用いられ、先端の照射窓から電子線 236 を大気中に取り出し可能となっている。そして電子線照射ユニット 234 は、図 2 に示したように、ノズル 292 から噴射するパターン材料溶液 298 の流れの方向と交差して電子線 236 を照射するようにしてあり、ノズル 292 から噴出された直後のパターン材料溶液 298 および反応ガスに電子線 236 を照射できるようにしてある。

【0075】一方、第 1 実施形態では、所定パターンの ITO 被膜を形成するため、パターン形成部分以外の部分のマスクとして、レジストの被膜を形成する。レジストは高分子塗膜材料で、光、電子線、X 線、イオン線などの照射によって現像液に対する溶解性などが変化し、パターニングが施されるものである。なお、光などの照射によって溶けやすくなるポジ型レジストと、溶けにくくなるネガ型レジストがある。

【0076】そのレジスト膜の表面には、パターン材料溶液に対して撥液性を有するフッ素樹脂重合膜を形成する。その原料液として、フロリナート（ $C_8F_{18}$ ）等の直鎖状 PFC からなる液体有機物を使用する。直鎖状 PFC のガスをプラズマ化すると、主鎖の一部が切断されて活性となり、レジスト膜の表面に到達した活性な PFC が重合して、レジスト膜の表面にフッ素樹脂重合膜が形成される。

【0077】ここで、分子量の大きな PFC では放電維

持が困難であるため、Ar のような希ガスを添加することによって放電維持を容易にする。また、撥液処理の原料液がフルオロカーボンである場合、原料液よりも分子量の小さい PFC、例えば  $CF_4$  等を添加することも可能である。活性化した  $CF_4$  を添加すると、フルオロカーボンのフッ素の一部が離脱したとしても、活性なフッ素が重合膜に取り込まれるため、重合膜の撥液性を向上することができる。好適には、これらを複数組み合わせることにより、フッ素樹脂重合膜を形成する。

【0078】なおフッ素樹脂重合膜以外にも、例えばポリイミド等の有機被膜を形成することにより、撥液処理を行うことも可能である。もっとも、フッ素樹脂重合膜はフッ素原子を含むため、あらゆる液体に対して高度な撥液性を有する点で優れている。また、レジスト膜を形成することなく、被処理部材表面のパターン形成部分以外の部分に、直接フッ素樹脂重合膜を形成してもよい。また、フッ素樹脂を混合したレジスト材料を使用して、材料自体が撥液性を有するレジスト膜を形成し、フッ素樹脂重合膜の形成を省略することも可能である。

【0079】フッ素樹脂重合膜の形成には、以下のような重合膜形成装置を使用する。図 3 に重合膜形成装置の説明図を示す。撥液処理装置 130 は、処理室 131 を有し、処理室 131 内に設けた処理ステージ 132 の上に、ガラス基板などの被処理部材 310 を配置するようにしてある。そして、処理室 131 の上下には高周波電極 134 を有し、高周波電源 135 に接続してある。

【0080】また処理室 131 には、流量制御弁 112 を備えた供給配管 102 を介して、処理ガス供給部 104 が接続してある。この処理ガス供給部 104 は、 $C_4F_{10}$  や  $C_8F_{18}$  などの直鎖状 PFC からなる液体有機物 106 を貯溜する容器 108 を有している。そして、容器 108 には、加熱部となるヒータ 110 が設けてあって、液体有機物 106 を加熱して気化できるようになっている。また、供給配管 102 の流量制御弁 112 の下流側には、流量制御弁 114 を備えたキャリア配管 116 を介して、キャリアガス供給部 118 が接続してある。キャリアガスには窒素やアルゴンなどの不活性なガスを使用する。

【0081】なお図 3 の破線に示すように、供給配管 102 には、流量制御弁 120 を有する配管 122 を介して、第 2 処理ガス供給部 124 を接続することもできる。この場合には、第 2 処理ガス供給部 124 から  $CF_4$  を第 2 処理ガスとして液体有機物 106 の蒸気に添加する。処理室 131 では、この有機物蒸気と  $CF_4$  との混合ガスをプラズマ化する。すると、活性化したフッ素が液体有機物 106 の蒸気と反応し、被処理部材 310 の表面で重合させた膜中のフッ素脱離部分に取り込まれて、重合膜の撥液性を向上させることができる。

【0082】ところで、上記の重合膜形成装置では、被処理部材表面のパターン形成部分にもフッ素樹脂重合膜

が形成されることになる。そこで、パターン形成部分につきパターン材料溶液に対する親液性を付与するため、紫外線を照射する。紫外線は、形成された重合膜の結合を切断してこれを分解するとともに、当該部分に付着していたレジスト等の有機物も分解して除去する。これにより、紫外線照射部分に親液性が付与される。なお、パターン形成部分のみに紫外線を照射するため、パターン形成部分に相当する部分のみ透光性を有する紫外線照射マスクを使用する。また、紫外線以外でも、例えばレーザやX線等の電磁波を照射することにより、フッ素樹脂重合膜を分解することができる。もっとも、紫外線は安価であり、安全で取り扱いも容易であることから、他の電磁波に比べて優れている。

【0083】次に、第1実施形態に係る成膜処理方法の各工程について、工程順に詳細に説明する。図4に第1実施形態に係る成膜方法のフローチャートを示す。また、図5および図6に第1実施形態に係る成膜方法の工程図を示す。なお第1実施形態では、液晶表示装置の表示電極パターンとして、ガラス基板の表面にITOのパターン被膜を形成する場合を例にして説明する。

【0084】まず、被処理部材の表面を洗浄する（洗浄工程、S170）。特に、被処理部材が処理待ち状態にあった場合には、表面に不純物が付着している可能性がある。この不純物が、被処理部材の表面に形成されるパターン被膜に混入するのを防止するため、被処理部材を洗浄する。

【0085】次に、被処理部材の表面にマスクを形成する（マスク形成工程、S172）。具体的には、図5

(1)に示すように、まずガラス基板等の被処理部材310の表面全体に、レジスト膜316を形成する（レジスト塗布工程）。レジスト膜316の厚さは、形成すべき表示電極パターンの高さ以上に形成する。次に、図5(2)に示すように、レジスト膜316に表示電極パターン形成用の凹部318を形成する（露光・現像工程）。具体的には、表示電極パターンを描画したフォトマスク（不図示）をレジスト膜316の上方に配置し、レジスト膜316の露光および現像を行い、表示電極パターン形成部分のレジスト膜を除去して、凹部318を形成する。

【0086】次に、レジスト膜316の表面に撥液処理を施す（撥液処理工程、S174）。具体的には、図5

(3)に示すように、被処理部材310の表面にフッ素樹脂重合膜319を形成する。まず、図3に示す重合膜形成装置130において、処理室131内の処理ステージ132上に、レジスト膜を形成した被処理部材310を配置する。次に、処理ガス供給部104における容器108内の液体有機物106をヒータ110によって加熱し、液体有機物106を気化させる。また、キャリアガス供給部118から窒素などのキャリアガスを供給配管102に流入させ、液体有機物106の蒸気を処理室

131に搬送する。そして、処理室131に導入した液体有機物106の蒸気に対し、高周波電源135および高周波電極134により高周波電力を印加する。すると、直鎖状有機物の結合が一部切断されて活性となり、被処理部材310の表面に到達した活性な有機物蒸気が重合し、被処理部材310の表面全体に撥液性を有する有機物の重合膜が形成される。なお、重合膜の厚さは100オングストローム程度に形成する。

【0087】なお上記では、処理室に導入した液体有機物の蒸気に高周波電力を印加して活性化したが、電子線の照射により、または紫外線の照射等により、液体有機物の蒸気を活性化してもよい。またこれ以外でも、被処理部材の表面を酸で処理することにより、撥液性を付与することができる。

【0088】なお上記の撥液処理工程では、表示電極パターン形成用の凹部318にもフッ素樹脂重合膜が形成されることになるので、凹部318につき親液処理を施す（親液処理工程、S176）。具体的には、図5

(4)に示すように、凹部318に紫外線を照射して、フッ素樹脂重合膜319を除去する。まず、表示電極パターン形成部分に相当する部分のみに透光性を有する紫外線照射マスクを、被処理部材の上方に配置して紫外線を照射する。すると、紫外線がフッ素樹脂重合膜の結合を切断し、凹部318に形成されていたフッ素樹脂重合膜319が除去される。加えて、凹部318に付着していたレジスト等の有機物も分解されて除去される。以上により、表示電極パターン形成部分に親液性が付与される。

【0089】なお、紫外線の照射と同時に、活性化したオゾンガスまたは酸素ガスに被処理部材を晒すことにより、重合膜等を燃焼させて除去を促進してもよい。また、活性化したオゾンガスまたは酸素ガスに晒すことのみにより、親液性を付与してもよい。さらにこれ以外でも、被処理部材の表面をNaOHやKOH等のアルカリ溶剤で処理することにより、親液性を付与することができる。この場合、アルカリによって被処理部材表面の酸化膜等が除去されるとともに、OH基が被処理部材表面に付着することにより、親水性が付与される。

【0090】なお、パターン材料溶液の有機溶媒がオクタン等の場合には、上記に加えて、ノニオン界面活性剤による密着性改善処理を行う（密着性改善工程、S178）。具体的には、ノニオン界面活性剤（RO-（CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O）<sub>n</sub>H）の1%水溶液を、被処理部材の表面に塗布することにより、パターン材料溶液との密着性を向上させる。なおノニオン界面活性剤の塗布は、次述する成膜処理工程の直前に成膜処理室内で行ってもよいし、別の処理室内で行ってもよい。また、被処理部材に対する紫外線照射等の密着性改善処理は、成膜処理工程とともに成膜処理室内で行うことができる。

【0091】次に、図6(1)に示すように、表示電極

パターン形成用の凹部に、パターン材料溶液を充填する（成膜処理工程、S180）。具体的には、図2に示す成膜処理装置230において、処理室231内の処理ステージ232上に、上記各処理を行った被処理部材310を配置する。次に、ノズル292によりパターン材料溶液をミスト化して、処理室231内に供給する（材料供給工程）。

【0092】なお、パターン材料溶液の供給と同時に、反応ガスを処理室231内に供給することにより、膜質改善処理を行うこともできる（膜質改善工程、S186）。具体的には、ミスト化したパターン材料溶液に反応ガスを混合して、処理室231内に供給する。反応ガスとして、四フッ化炭素ガスまたは酸素ガス等を使用すれば、形成されるITO被膜の酸化物の割合を調整することができる。なお膜質改善工程は、成膜処理工程とともに成膜処理室内で行ってもよいし、アニール処理工程とともに別の処理室内で行ってもよい。

【0093】次に、処理室231内に供給されたパターン材料溶液および反応ガスに対し、電子線照射管234により電子線を照射する（電子線照射工程）。すると、照射された電子線が反応ガスの分子に衝突して、反応ガスがプラズマ状態となり、ラジカル等の励起活性種が生成される。一方、照射された電子線はミスト状のパターン材料溶液にも衝突して、その液滴をマイナスに帯電させる。なお上記では、処理室231内に導入した反応ガスおよびパターン材料溶液に、電子線を照射して活性化したが、高周波電力を印加することにより、または紫外線を照射することにより、活性化してもよい。

【0094】次に、パターン材料溶液を被処理部材310の表面に被着させる（被着工程）。パターン材料溶液は自由落下によっても被処理部材310の表面に被着し得るが、処理ステージ232に例えば10kVのバイアス電圧を印加して、被処理部材310の表面をプラスに帯電させることにより、マイナスに帯電したパターン材料溶液の液滴を引き寄せて被着させることができる。なお、パターン材料溶液をミスト化すると自然にマイナスに帯電するので、電子線と衝突しなかった液滴も、被処理部材310に引き寄せて被着させることができる。また、被処理部材310を冷却することによっても、液滴の被着を促進することができる。

【0095】ここで、被処理部材310を水平面で回転させれば、レジスト膜上に被着した余分なパターン材料溶液の液滴を、遠心力により除去することができる（液滴除去工程、S188）。レジスト膜の表面には撥液処理を施しているので、液滴はレジスト膜上に固着することなく、レジスト膜上を滑るように移動する。一方、表示電極パターン形成用の凹部には親液処理を施しているので、未充填の凹部があれば液滴はその凹部に付着する。また未充填の凹部がなければ、液滴は被処理部材310の端部まで移動してその外部に落ちる。このよ

うにして、表示電極パターン形成用の凹部にパターン材料溶液が均一に充填されるとともに、レジスト膜上に被着したパターン材料溶液の液滴が除去される。

【0096】なお被処理部材の回転以外でも、被処理部材の表面に気体を吹き付けることにより、レジスト膜上に被着したパターン材料溶液の液滴を除去することができる。また、被処理部材を傾斜させることによっても、レジスト膜上に被着したパターン材料溶液の液滴を除去することができる。なお液滴除去工程は、成膜処理工程とともに成膜処理室内で行ってもよいし、成膜処理工程の後に別の処理室内で行ってもよい。また、この段階では余分なパターン材料溶液の除去を行わずに、後述する乾燥工程またはアニール工程の後において、固化したパターン材料溶液を、CMPまたは超音波等により除去することもできる。

【0097】次に、被処理部材を加熱して、パターン材料溶液を乾燥させる（乾燥工程、S190）。具体的には、図6（2）に示すように、パターン材料溶液の有機溶媒を蒸発させる。なお、有機溶媒の蒸発を促進するため処理室内を減圧状態とし、また加熱によるパターン材料の酸化を防止するため不活性ガス雰囲気中で乾燥するのが好ましい。また、パターン被膜におけるボイドの発生を回避するため、乾燥温度は有機溶媒の沸点以下の温度とする。例えば、有機溶媒がオクタンの場合には、沸点が170℃程度であるから、窒素雰囲気中において、150℃以下で5分以上加熱する。これにより、パターン被膜320として、ITO被膜が形成される。一方、反応性ガス若しくは活性化された反応ガスの雰囲気中で、仮焼成しながら乾燥を行ってもよい。なお乾燥工程は、成膜処理工程とともに成膜処理室内で行ってもよいし、成膜処理工程の後に別の処理室内で行ってもよい。

【0098】なお、乾燥工程における温度上昇速度を制御することにより、パターン被膜の表面を所望形状に成形することができる。図7に乾燥温度の上昇速度とパターン被膜の表面形状との相関関係の説明図を示す。なお、前工程である成膜工程の終了後には、図7（1）に示すように、レジスト膜316の凹部318に、パターン材料溶液321が充填された状態となっている。そして、乾燥工程において温度を急速に上昇させると、パターン材料溶液321に含まれる溶媒は、主にその中央部分から蒸発する。その結果、乾燥後のパターン被膜320aは、中央部分がへこんだ状態に成形される。一方、乾燥工程において温度をゆっくり上昇させると、パターン材料溶液321に含まれる溶媒は、その全体から均等に蒸発する。従って、図7（2）に示すように、乾燥後のパターン被膜320bは、中央部分が膨らんだ状態に成形される。そこで、パターン被膜の表面形状を観察しつつ、乾燥温度を上昇させることにより、パターン被膜の表面を所望形状に成形することができる。なお、図7（1）及び（2）の中間的な形状として、パターン被膜

の表面を平坦に成形することも可能である。

【0099】次に、パターン被膜のアニール処理（焼成）およびレジスト膜の除去を行う。まず、パターン被膜のアニール処理温度とレジストの硬化温度とを比較する。レジストの硬化温度がパターン被膜のアニール処理温度より高い場合には、乾燥工程に続けてアニール処理工程を行う。この場合のアニール処理工程は、成膜処理工程とともに成膜処理室内で行ってもよいし、成膜処理工程の後に別の処理室内で行ってもよい。

【0100】一方、レジストの硬化温度がパターン被膜のアニール処理温度より低い場合には、アニール処理の過程でレジストが硬化し、レジストの除去が困難になる。そこで、先にレジスト除去工程を行い、その後にアニール処理工程を行う。なお、代表的なレジストである PMMA の硬化温度は 120℃ 程度であり、ITO 被膜のアニール処理温度は 500℃ 以上であるから、先に乾燥工程を行い、レジスト除去工程を行い、その後にアニール処理工程を行う。

【0101】なお、パターン被膜 320 の表面の成形が必要な場合には、レジスト除去工程の前に、図 6（3）に示すような成形加工を行うことができる（成形工程）。具体的には、パターン被膜が所望の厚さになるまで、CMP（化学機械的研磨）等による加工を行う。その際、パターン被膜 320 の周囲はレジスト 16 によって保護されているので、パターン被膜 320 が変形および損傷することが少ない。なお上記成形加工に伴って、フッ素樹脂重合膜 319 の表面に存在するパターン材料溶液の残さと、フッ素樹脂重合膜 319 自体とが同時に除去される。

【0102】次に、レジスト膜 316 を除去する（マスク除去工程、S194）。レジスト除去工程は、酸素ガスまたは活性化した酸素ガス雰囲気下において、被処理部材 310 を加熱することにより行う。次に、被処理部材を加熱して、パターン被膜のアニール処理（焼成）を行う（アニール処理工程、S196）。アニール処理工程は、大気雰囲気中で行ってもよいし、加熱によるパターン被膜の酸化を防止するため不活性ガス雰囲気中で行ってもよい。ITO 被膜の場合には、窒素雰囲気中において 500℃ 以上でアニール処理する。なお、400℃ 以下の低温でアニール処理する場合には、フッ素ラジカルまたはオゾンラジカル等の活性化ガス雰囲気中で、アニール処理と同時に膜質改善を行うことも可能である。以上により、図 6（4）に示すように、被処理部材 310 の表面に、ITO のパターン被膜 320 により、表示電極パターン 314 が形成される。

【0103】上述した第 1 実施形態に係る成膜方法では、従来の被処理部材表面に形成されたパターン材料を除去するという工程から、凹部につける／埋めるといった工程に転換したことから、上述した各工程を全て大気圧または大気圧近傍の環境で行うことができる。このた

め真空設備を設ける必要がなく、当該設備を稼働させるためのエネルギーを削減することが可能になる。従って、製造コストを削減することができる。

【0104】また、ミスト化したパターン材料溶液を被処理部材の表面に散布することにより、成膜を行う構成とした（LSMCD 法）。液体材料を使用することにより、被処理部材のみに成膜することが可能となり、従来のように成膜処理室の壁面に形成された被膜を、PFC ガスにより除去する作業が不要となる。また、ミスト化することにより、粒径を 0.2 μm 程度にまで小さくすることができるので、ステップカバレッジおよびトレンチ埋め込み性能に優れ、例えば幅 1 μm 以下の微細なパターン被膜を形成することができる。さらに、ミスト化した粒子は自然に帯電するので、次述するように成膜速度を向上させることができる。加えて、ミスト化したパターン材料溶液を散布することにより、被処理部材の表面全体に均質なパターン被膜を形成することができる。

【0105】また、被処理部材にバイアス電圧を印加して、ミスト化したパターン材料溶液を吸着することにより、成膜を行う構成とした。これにより成膜速度が向上し、製造コストを削減することができる。また、ミスト化したパターン材料溶液に電子線を照射して、パターン材料溶液を帯電させることにより、成膜を行う構成とした。これにより成膜速度が向上し、製造コストを削減することができる。なお電子線の照射により、パターン材料溶液とともに処理室内に供給された反応ガスを活性化することができるので、所望の膜質を有するパターン被膜を得ることができる。

【0106】また、被処理部材を回転させることにより、成膜を行う構成とした。これにより、マスク上に付着したパターン材料溶液を簡単に除去することが可能となり、パターン被膜のエッチバック工程を省略することができるので、製造コストを削減することができる。

【0107】また成膜を行う前に、マスクの表面に対して、パターン材料溶液に対する撥液処理を行う構成とした。これにより、パターン材料溶液の充填時間を短縮することが可能となり、またマスク上の余分なパターン材料溶液の除去時間を短縮することが可能となる。従って、製造コストを削減することができる。また成膜を行う前に、パターン形成用凹部の底部に対して、パターン材料溶液に対する親液処理を行う構成とした。これによりパターン精度が向上し、所望形状のパターン被膜を得ることができる。

【0108】次に、第 2 実施形態について説明する。第 2 実施形態に係る成膜方法は、図 10（3）に示すように、ウエハ基板等の被処理部材 10 の表面に、半導体素子（不図示）間を電気的に接続する配線パターン 14 を形成するものである。なお、第 1 実施形態と同様の構成となる部分については、その説明を省略する。

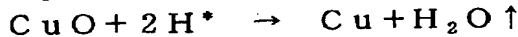
【0109】第 2 実施形態では、配線用のパターン材料

溶液として、Au、Ag、Cu若しくはAl等の金属の超微粒子またはこれらの化合物を有機溶媒に分散させたもの、またはポリアニリンやポリピロールなどの導電性有機物を有機溶媒に溶解したもの等を使用する。有機溶媒には、アクリル樹脂や酢酸ブチル等を単独または複数混合して使用する。

【0110】なお以下には、一例として、配線用のパターン材料溶液に酢酸銅（化学式： $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）の有機溶媒溶液を使用し、金属銅からなる配線パターンを形成する場合について説明する。有機溶媒には、上記のアクリル樹脂や酢酸ブチルの他にも、水、アルコール類、エーテル類、有機エステル類、ケトン

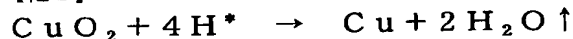
【0111】ところで、酢酸銅は酸素を含む組成であるため、金属銅を焼成する際に酸化銅（ $\text{CuO}$ ）が形成されやすい。この酸化銅は配線抵抗を引き上げる原因となるので、これを取り除く必要がある。そこで反応ガスとして水素ガスを使用し、これをプラズマ化することにより水素ラジカルを生成し、以下の反応式に従って酸化銅を還元することにより、金属銅を焼成する。

【化1】



また、熱焼成の際に二酸化銅（ $\text{CuO}_2$ ）が形成された場合にも、水素ラジカルが以下の反応式に従って二酸化銅を還元し、金属銅を焼成する。

【化2】



なお反応ガスは還元剤であればよく、塩素ガス、フッ素系ガス、一酸化炭素ガス等を使用することもできる。

【0112】一方、金属銅被膜により配線パターンを形成するため、配線パターン形成部分以外の部分にレジスト膜を形成し、マスクとして使用する点は、第1実施形態と同様である。ここで、マスクの表面に撥液処理を施すのが好ましい。この点、第1実施形態と同様に、被処理部材の表面全体に撥液性を有するフッ素樹脂重合膜を形成した後に、紫外線を照射して配線パターン形成部分のフッ素樹脂重合膜を除去することも可能である。しかし第2実施形態では、工程数を削減するため、レジスト膜の表面のみ選択的にフッ化処理して撥液性を付与する方法について説明する。かかる方法を実施するため、以下のような表面改質装置を使用する。

【0113】図8に表面改質装置の説明図を示す。表面改質装置430の中央部には、被処理部材10を載置する処理テーブル433を設置する。その処理テーブル433の上方に、処理室432を形成する。なお、処理室432は封止材料438により密閉封止する。その処理室432の前後には、処理ガス供給路435および処理ガス排出路436を形成する。処理ガス供給路を通し

て、いわゆるリモートプラズマにより外部で活性化されたフッ素を含むガスを、処理室432内に供給する。また、処理ガス排出路436は図示しないスクラバに接続し、排出ガスの除害を行う。

【0114】一方、処理室432の上方に紫外線ランプ440を配置する。なお紫外線ランプ440は、大気中で点灯すると焼き付いてしまうので、窒素ガスで置換可能とした紫外線ランプ室442内に配置する。そして、紫外線ランプ室442における処理室432側の壁面は、紫外線を透過するガラス板441で構成し、被処理部材10に紫外線を照射可能とする。一方、処理室432における紫外線ランプ室442側の壁面は、紫外線を透過する蛍石431で構成し、被処理部材に紫外線を照射可能とするとともに、処理室432に供給されるフッ素の励起活性種によりガラス板441が浸食されるのを防止する。

【0115】次に、第2実施形態に係る成膜方法の各工程について、工程順に詳細に説明する。図9および図10に第2実施形態に係る成膜方法の説明図を示す。なお、第1実施形態と同様の構成となる部分については、その説明を省略する。最初に、被処理部材の表面にレジスト膜を形成する。次に、図9（2）に示すように、レジスト膜16に配線パターン形成用の凹部18を設ける。これらの具体的な方法は、第1実施形態と同様である。これにより、凹部18の底面には、被処理部材10であるシリコンウエハが露出することになる。

【0116】次に、パターニングされたレジストの表面をフッ化処理する。まず、図8に示す表面改質装置430の処理室432内に被処理部材10を配置する。次に、リモートプラズマにより予め活性化された $\text{CF}_4$ ガス等のフッ素を含むガスを、処理ガス供給路435から処理室432内に導入する。すると、レジスト等の有機物がフッ素の励起活性種と反応してフッ化処理され、その表面に撥液性を有するフッ素化合物が生成される。なおリモートプラズマは、高周波電力を印加する方法に限られず、電子線または紫外線を照射する方法によっても、フッ素を含むガスを活性化することができる。一方、配線パターン形成部分には、シリコンウエハを構成するシリコン酸化物等が露出しているので、活性化されたフッ素を含むガスに晒されても、フッ化処理されることはほとんどない。

【0117】またこれと同時に、被処理部材10の表面全体に紫外線を照射する。すると、フッ素の励起活性種とレジスト膜との反応が促進され、レジスト膜の表面に大きな撥液性が付与される。一方、パターン形成部分におけるシリコン酸化物等の表面からはフッ素化合物が除去され、シリコン酸化物が元来有する親液性が積極的に維持される。

【0118】なお、パターン形成部分にさらなる親液性を付与するため、紫外線の照射等による密着性改善処理



を、後述する成膜処理工程とともに行ってもよい。これにより、被処理部材とパターン材料溶液との密着性を向上させることができる。なお、レジストをアニール処理する前に、上述したレジストの表面改質を行うのが好ましい。アニール処理によりレジストの反応が終了する前であれば、フッ素をレジストと反応させて容易にフッ化処理を行うことができるからである。

【0119】次に、図10(1)に示すように、配線パターン形成用の凹部に、パターン材料溶液20を充填する(成膜処理工程)。具体的には、上記各処理を行った被処理部材を、図2に示す成膜処理装置230の処理室内に配置する。次に、パターン材料溶液および反応ガスを処理室内に供給する(材料供給工程)。その際、上述したパターン材料溶液をミスト化し、好ましくはミスト状のパターン材料溶液と、上述した反応ガスとを混合して、処理室内に供給する。

【0120】次に、処理室内に供給されたパターン材料溶液および反応ガスに対し、電子線照射管等により電子を照射する(電子照射工程)。すると、反応ガスがプラズマ状態となる。例えば反応ガスが水素ガスの場合には、照射された電子線が水素分子中の電子と非弾性衝突することにより、水素分子がエネルギーを受けて活性化し、水素原子(H)、水素ラジカル(H<sup>\*</sup>)、水素イオン(H<sup>+</sup>)等の励起活性種が生成される。これらの励起活性種が、上述したようにパターン材料溶液から生成する酸化銅を還元し、配線抵抗を低減させる(膜質改善工程)。

【0121】次に、パターン材料溶液を被処理部材の表面に被着させる(被着工程)。また、レジスト膜上に被着した余分なパターン材料溶液の液滴を除去する(液滴除去工程)。これらの具体的な方法は、第1実施形態と同様である。次に、被処理部材10を加熱して、パターン材料溶液を乾燥させる(乾燥工程)。なお、有機溶媒が酢酸ブチルの場合には、沸点が120~125℃であるから、100℃以下で5分以上乾燥させる。次に、必要に応じてパターン被膜の成形加工を行う(成形工程)。なお、配線パターンは矩形断面を前提として電気特性を計算しているため、配線パターンを成形加工して矩形断面とすることにより、予測した特性を実現することができる。次に、図10(2)に示すように、レジスト膜を除去する(マスク除去工程)。これらの具体的な方法は、第1実施形態と同様である。次に、パターン被膜のアニール処理(焼成)を行う(アニール処理工程)。なお、パターン材料溶液が酢酸銅溶液の場合には、アニール処理温度は300℃程度とする。なお、アニール処理時の雰囲気の水素ラジカルを導入して、金属銅被膜中の酸化銅を還元処理することも可能である。以上により、図10(3)に示すように、被処理部材10の表面に、金属銅のパターン被膜20により、配線パターン14が形成される。

【0122】上述した第2実施形態に係る成膜方法では、被処理部材表面にフッ素を含むガスを導入するとともに、被処理部材に紫外線を照射することにより、被処理部材表面のパターン形成部分につきパターン材料溶液に対する親液処理を施すと同時に、被処理部材表面のパターン形成部分以外の部分につきパターン材料に対する撥液処理を施す工程を有する構成とした。これにより、工程数の削減が可能となり、製造コストを削減することができる。

10 【0123】なお上記には、レジストおよびシリコン酸化物を表面に有する被処理部材につき、選択的に表面改質する方法を説明したが、レジスト以外の有機物およびシリコン酸化物以外の酸化物を表面に有する被処理部材についても、同様に選択的な表面改質を行うことができる。

【0124】次に、第3実施形態について説明する。第3実施形態に係る成膜方法は、図13(3)に示すように、ウエハ基板等の被処理部材10の表面に、配線パターン14および配線パターンを電気的に分離する絶縁膜22を形成するものである。なお、第1および第2実施形態と同様の構成となる部分については、その説明を省略する。

20 【0125】第3実施形態では、第2実施形態と同様に、配線用のパターン材料溶液に酢酸銅の有機溶媒溶液を使用し、金属銅からなる配線パターンを形成する場合を例にして説明する。また、配線パターンを電気的に分離する絶縁膜として、二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)の被膜を形成する場合を例にして説明する。

【0126】第3実施形態では、まず配線パターン形成部分以外の部分に絶縁膜を形成し、これをマスクとして利用することにより、金属銅被膜の配線パターンを形成する。そこで、絶縁膜の表面に撥液処理を施すのが好ましい。この点、第1実施形態と同様に、被処理部材の表面全体に撥液性を有するフッ素樹脂重合膜を形成した後に、紫外線を照射して配線パターン形成部分のフッ素樹脂重合膜を除去することも可能である。しかし、第3実施形態では、必要な部分のみにフッ素樹脂重合膜を形成すべく、以下のような直接描画装置を使用する。

40 【0127】図11に直接描画装置の説明図を示す。直接描画装置530は処理チャンバ531を有し、処理チャンバ531内には被処理部材10を載置可能なステージ532を形成する。また、その上方にはマスク30を配置可能とする。一方、チャンバ531の上方に紫外線ランプ542を配置する。なお紫外線ランプ542は、大気中で点灯すると焼き付いてしまうので、窒素ガス543で置換可能とした紫外線ランプ室541内に配置する。そして、紫外線ランプ室541と処理チャンバ531との境界面は、紫外線を透過する蛍石544で構成し、被処理部材に紫外線を照射可能とするとともに、処理チャンバ531に供給されるフッ素の励起活性種によ

り浸食されるのを防止する。

【0128】また処理チャンバ531には、供給配管535を介して、プラズマチャンバ533を接続する。プラズマチャンバは対向電極534の間に形成し、対向電極534には高周波電源536を接続する。さらにプラズマチャンバ533には、流量制御弁512を備えた供給配管502を介して、処理ガス供給部504を接続する。この処理ガス供給部504は、フッ素系などの直鎖状PFCからなる液体有機物506を貯留する容器508を有している。そして容器508には、加熱部となるヒータ510が設けてあって、液体有機物506を加熱して気化できるようになっている。また、供給配管502の流量制御弁512の下流側には、流量制御弁514を備えたキャリア配管516を介して、キャリアガス供給部518が接続してある。キャリアガスには窒素やアルゴンなどの不活性なガスを使用する。さらに、図11の破線に示すように、供給配管502に流量制御弁520を有する配管522を介して第2処理ガス供給部524を接続する。そして、第2処理ガス供給部524からCF<sub>4</sub>を第2処理ガスとして液体有機物506の蒸気

に添加する。

【0129】次に、第3実施形態に係る成膜方法の各工程について、工程順に詳細に説明する。図12および図13に第3実施形態に係る成膜方法の説明図を示す。なお、第1および第2実施形態と同様の構成となる部分については、その説明を省略する。

【0130】まず、被処理部材10の表面12における配線パターン形成部分に、レジスト膜17を形成する（レジスト塗布工程）。なおレジストには、フッ素樹脂配合のレジストなど、材料自体が撥液性を有するものを使用することもできる。具体的な形成手順として、まずレジスト膜17を被処理部材10の表面全体に形成する。次に、図12（2）に示すように、レジスト膜17に配線パターンの凸部19を形成する。具体的には、配線パターンを描画したフォトマスク（不図示）をレジスト膜17の上方に配置し、レジスト膜17の露光および現像を行い、配線パターン形成部分のレジスト膜17を残して、それ以外の部分のレジスト膜を除去する。

【0131】次に、図12（3）に示すように、レジスト膜17をマスクとして、上記のレジスト膜を除去した部分に絶縁膜22を形成する（絶縁膜形成工程）。絶縁膜22として、例えば二酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）被膜を形成する。この場合、シリケートやアルコキシシリケート等の無機SOG溶液を、被処理部材10上に塗布する。なお、撥液性材料からなるレジストを使用しているので、SOG溶液はレジスト膜17上には堆積せず、上記のレジスト膜を除去した部分のみに堆積する。なお、二酸化ケイ素被膜の形成と並行して、膜質改善を行うことができる。すなわち、オゾンガスを添加することにより、二酸化ケイ素被膜に含まれる酸素の濃度を変化させ

て、誘電率を調整することができる。なお、CVD法等により二酸化ケイ素被膜を形成することも可能である。次に、200℃以上で加熱して二酸化ケイ素被膜を焼成する。なお、焼成時の雰囲気中にオゾンガスを導入して、二酸化ケイ素被膜に含まれる酸素の濃度を調整することも可能である。

【0132】次に、図13（1）に示すように、レジスト膜17を除去する（レジスト除去工程）。その具体的な方法は第1実施形態と同様である。すると、配線パターン形成部分に凹部18が形成される。次に、図13

（2）に示すように、絶縁膜22の表面にフッ素樹脂重合膜を形成する。具体的には、図11に示す直接描画装置530において、まず被処理部材10を撥液性処理装置530のステージ532上にセットし、その上方にマスク30を配置する。次に、紫外線ランプ542を点灯させ、被処理部材10に紫外線548を照射する。マスク30は、配線パターン形成部分に相当する部分のみが透光性を有するので、マスク30を介して配線パターン形成部分のみに紫外線548が照射される。

【0133】同時に、活性化した原料ガス538をチャンバ内に供給し、被処理部材10の表面にフッ素樹脂重合膜を形成する。具体的には、まず直鎖状PFC等からなる液体有機物506を加熱して気化させ、直鎖状PFCの蒸気を供給配管502に配給する。次に、キャリアガス供給部518からキャリアガスを供給し、直鎖状PFCの蒸気をプラズマチャンバ533に導入する。なお、必要に応じて第2処理ガス供給部524からCF<sub>4</sub>ガスを供給し、直鎖状PFCの蒸気に添加する。プラズマチャンバ533において、直鎖状PFCの蒸気に高周波電力を印加すると、直鎖状PFCの結合が一部切断されて活性化する。この活性化した直鎖状PFCを、処理チャンバ531に供給する。なお高周波電力の印加以外でも、電子線を照射することにより、また紫外線を照射することにより、直鎖状PFCを活性化することができる。

【0134】上記により、絶縁膜22の表面に到達した活性な直鎖状PFCが重合し、フッ素樹脂重合膜が形成される。なお、重合膜の厚さは100オングストローム以下に形成する。一方、配線パターン形成部分では、紫外線により重合反応が阻止され、また形成された重合膜の結合が切断されて、フッ素樹脂重合膜の形成が阻止される。加えて、当該部分に付着していたレジスト等の有機物も除去されるので、当該部分に親液性が付与される。

【0135】さらに、フッ素樹脂重合膜をアニール処理してもよい。これにより、重合膜の機械的強度を向上させることができる。また、重合膜内部に含まれる低分子有機物を蒸発させて除去することにより、低分子有機物がパターン被膜に混入するのを防止することができる。

なお、アニール処理は重合膜の形成と並行して行っても

よい。

【0136】次に、配線パターン形成用の凹部に、パターン材料溶液を充填する（成膜処理工程）。すなわち、上記で形成した絶縁膜をマスクとして利用し、配線パターンを形成する。その具体的な方法は、第1実施形態と同様である。次に、パターン材料溶液を乾燥させる（乾燥工程）。次に、パターン被膜のアニール処理を行う

（アニール処理工程）。これらの具体的な方法は、第1実施形態と同様である。もっとも、第3実施形態でマスクに使用した絶縁膜は、レジスト膜のように炭化を考慮する必要がないので、アニール処理温度が200℃を越える場合でも、乾燥工程とアニール処理工程とを連続して行うことができる。以上により、図13（3）に示すように、被処理部材10の表面に、パターン被膜20である金属銅被膜により、配線パターン14が形成される。

【0137】上述した第3実施形態に係る成膜方法では、被処理部材の表面に絶縁膜を設ける工程と、絶縁膜により配線パターン形成用の凹部を設ける工程と、絶縁膜の表面にパターン材料溶液に対する撥液処理を施す工程と、その凹部をパターン材料溶液で埋める工程とを有する構成とした。絶縁膜などの構造物をマスクに利用して成膜することにより、製造工程が簡略化され、製造コストの削減が可能となる。また、絶縁膜は炭化を考慮する必要がないので、乾燥工程および焼成工程を連続して行うことができる。従って、製造工程が簡略化され、製造コストの削減が可能となる。

【0138】また、被処理部材の表面にレジスト膜を設ける工程と、そのレジスト膜により配線パターンの凸部を形成する工程と、凸部以外の部分に絶縁膜を設ける工程と、凸部を除去する工程とにより、配線パターン形成用の凹部を設ける構成とした。これにより、絶縁膜のエッチバック工程を省略することができるので、製造工程が簡略化され、製造コストの削減が可能となる。なお、レジスト材料自体が絶縁膜材料溶液に対する撥液性を有する構成とした。これにより、レジスト膜表面への撥液処理工程を省略することができる。従って、製造工程が簡略化され、製造コストの削減が可能となる。

【0139】また第3実施形態に係る成膜方法では、被処理部材表面にPFCガスを導入するとともに、被処理部材表面のパターン形成部分に紫外線を照射することにより、パターン形成部分におけるフッ素樹脂重合膜の形成を阻止して、直接描画工程を行う構成とした。これにより、工程数の削減が可能となり、製造コストを削減することができる。

【0140】なお、上記には重合膜の形成と同時に光を照射して直接描画する方法について説明したが、これ以外にも、パターン形成部分以外の部分に開口部を有するハードマスクを被処理部材の表面に載置して、開口部に重合膜を形成することにより直接描画することも可能で

ある。なお、絶縁膜材料自体がパターン材料溶液に対する撥液性を有する構成としてもよい。この場合には、絶縁膜表面への直接描画工程を省略することができるので、製造工程が簡略化され、製造コストの削減が可能となる。

【0141】なお、本発明の成膜方法により、機能的な薄膜を基板上に形成した構造体は、例えば半導体デバイス、電気回路、表示体モジュール、発光素子などに適用される。その一例を図16及び図17に示す。図16は例えば、半導体デバイス、電気回路、表示体モジュールの概略図であり、図17は、例えば発光素子を形成した微細構造体の概略図である。図16において、主に半導体デバイスおよび電気回路の機能的薄膜214は例えば配線パターンの金属薄膜であり、また表示体モジュールの機能的薄膜214は例えばカラーフィルタの有機分子膜である。本発明の成膜方法は、これらのデバイスの成膜工程に適用できる。図16ではカラーフィルタの一例を示しているが、本発明のパターン形成方法を用いて他の機能的薄膜を形成することに差異はない。図17において、発光素子の機能的薄膜214は例えば発光層に使用する有機EL（electroluminescence）の薄膜であり、透明基板211上に形成された図中記載の透明電極215と対をなす電極（不図示）を形成して、上記機能的薄膜214を挟み込む形で素子を形成する。また、上記電極についても、本発明のパターン形成方法を用いて形成できる点は言うまでもない。なお上記機能的薄膜214の膜厚は、微細構造体を如何なる用途のものにするかにより任意であるが、0.02～4μmとするのが好ましい。これらに本発明の成膜方法を適用したものは高品質であり、その製造工程の簡略化、製造コスト面においても従来法に勝るものである。

#### 【0142】

【発明の効果】被処理部材の表面に所定パターンの被膜を形成する方法であって、前記被処理部材を洗浄した後に、前記被処理部材表面のマスクに設けたパターン形成用凹部に、パターン材料溶液を充填する工程を行う構成としたので、各工程を大気圧または大気圧近傍の環境で行うことができ、製造コストを削減することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 液晶表示装置の説明図である。

【図2】 成膜処理装置の説明図である。

【図3】 重合膜形成装置の説明図である。

【図4】 第1実施形態に係る成膜方法のフローチャートの図である。

【図5】 第1実施形態に係る成膜方法の第1工程図である。

【図6】 第1実施形態に係る成膜方法の第2工程図である。

【図7】 乾燥温度の上昇速度とパターン被膜の表面形状との相関関係の説明図である。

【図 8】 表面改質装置の説明図である。

【図 9】 第 2 実施形態に係る成膜方法の第 1 工程図である。

【図 10】 第 2 実施形態に係る成膜方法の第 2 工程図である。

【図 11】 直接描画装置の説明図である。

【図 12】 第 3 実施形態に係る成膜方法の第 1 工程図である。

【図 13】 第 3 実施形態に係る成膜方法の第 2 工程図である。

【図 14】 従来のパターンニング工程を示す第 1 工程図である。

【図 15】 従来のパターンニング工程を示す第 2 工程図である。

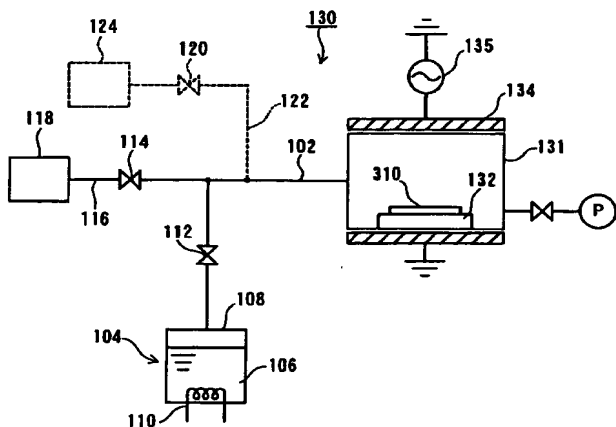
【図 16】 微細構造体の第 1 説明図である。

【図 17】 微細構造体の第 2 説明図である。

【符号の説明】

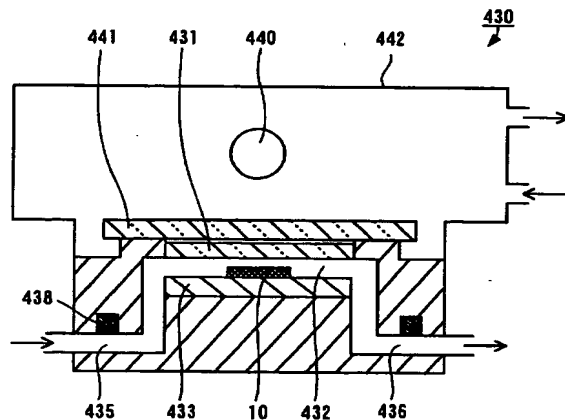
1……………半導体ウエハ、2……………配線層、3……………レジスト膜、4……………配線パターン、10……………被処理部材、14……………配線パターン、16……………レジスト膜、17……………レジスト膜、18……………凹部、20……………パターン被膜、22……………絶縁膜、30……………マスク、35……………液晶表示装置、40……………カラーフィルタ基板、42……………ガラス基板、44……………カラーフィルタ、46……………保護膜、48……………共通電極、50……………液晶層、51……………液晶分子、52……………表示電極、54……………ガラス基板、56……………TFTアレイ基板、58……………TFT、102……………供給配管、104……………処理ガス供給部、106……………液体有機物、108……………容器、110……………ヒータ、112……………流量制御弁、114……………流量制御弁、116……………流量制御弁、118……………流量制御弁、120……………流量制御弁、122……………流量制御弁、124……………流量制御弁、130……………重合膜形成装置、131……………重合膜形成装置、132……………重合膜形成装置、134……………重合膜形成装置、135……………重合膜形成装置

【図 3】

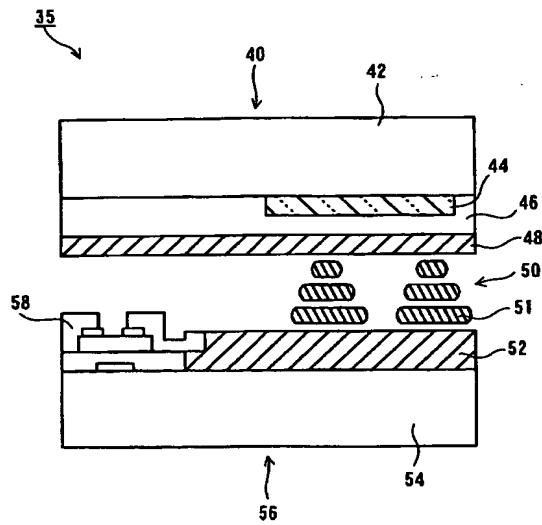


処理室、132……………処理ステージ、134……………高周波電極、135……………高周波電源、211……………基板、214……………機能的薄膜、215……………透明電極、220……………微細構造体、230……………成膜処理装置、231……………処理室、232……………処理ステージ、234……………電子線照射ユニット、236……………電子線、238……………供給配管、240……………反応ガス供給部、242……………流量制御弁、244……………流量制御弁、246……………排気管、248……………排気ポンプ、252……………加熱手段、254……………矢印、256……………直流電源、290……………パターン材料溶液供給部、292……………ノズル、293……………流量制御弁、294……………供給配管、298……………パターン材料溶液、310……………被処理部材、314……………表示電極パターン、316……………レジスト膜、318……………凹部、319……………フッ素樹脂重合膜、320、320a、320b……………パターン被膜、321……………パターン材料溶液、430……………パターン形成装置、431……………蛍石、432……………処理室、433……………処理ステージ、435……………処理ガス供給路、436……………処理ガス排出路、438……………封止部材、440……………紫外線ランプ、441……………ガラス板、442……………紫外線ランプ室、502……………供給配管、504……………処理ガス供給部、506……………液体有機物、508……………容器、510……………ヒータ、512……………流量制御弁、514……………流量制御弁、516……………キャリア配管、518……………キャリアガス供給部、520……………流量制御弁、522……………配管、524……………第 2 処理ガス供給部、530……………撥性処理装置、531……………処理チャンバ、532……………ステージ、533……………プラズマチャンバ、534……………対向電極、535……………供給配管、536……………高周波電源、538……………原料ガス、541……………紫外線ランプ室、542……………紫外線ランプ、543……………窒素ガス、544……………蛍石、548……………紫外線。

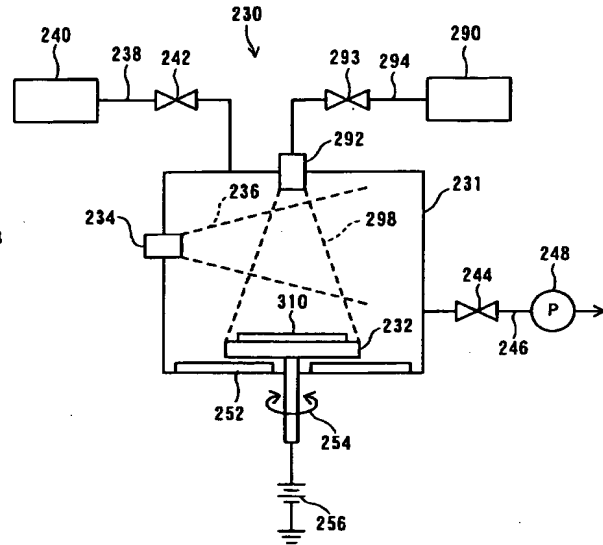
【図 8】



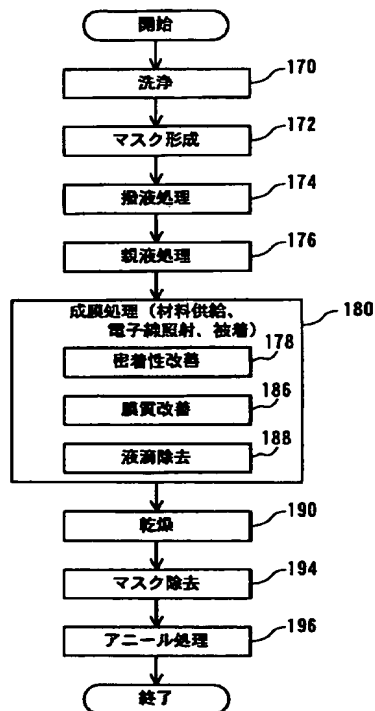
【図 1】



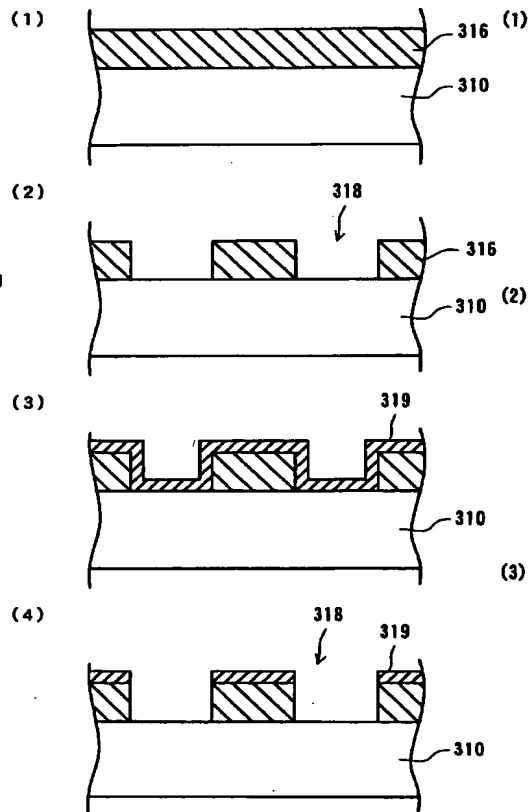
【図 2】



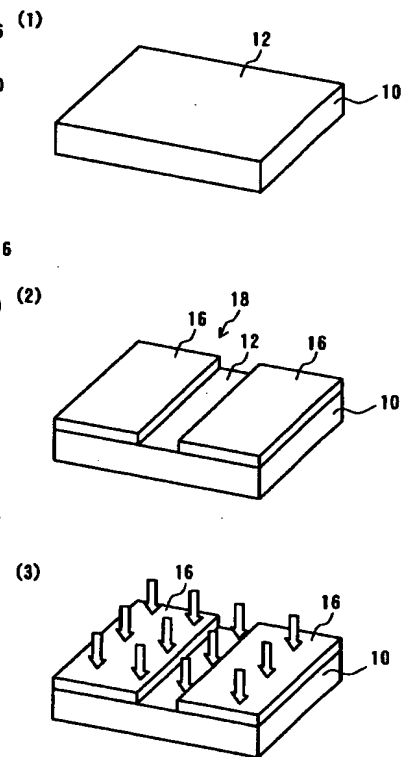
【図 4】



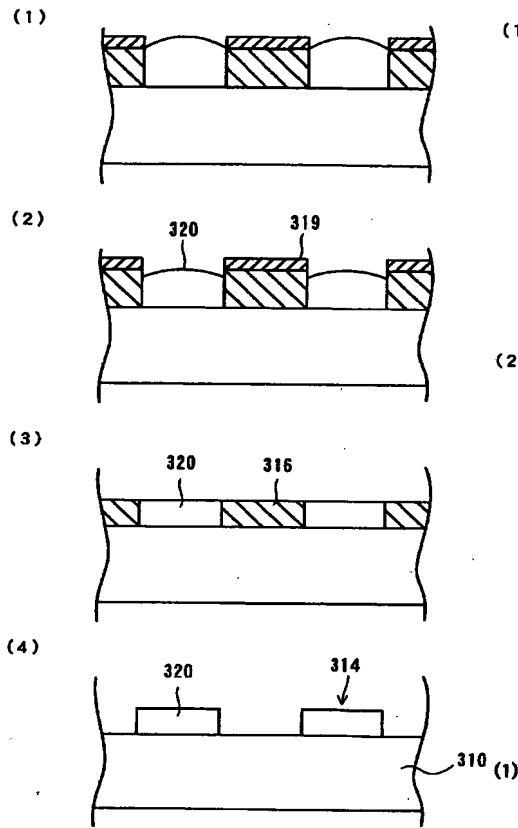
【図 5】



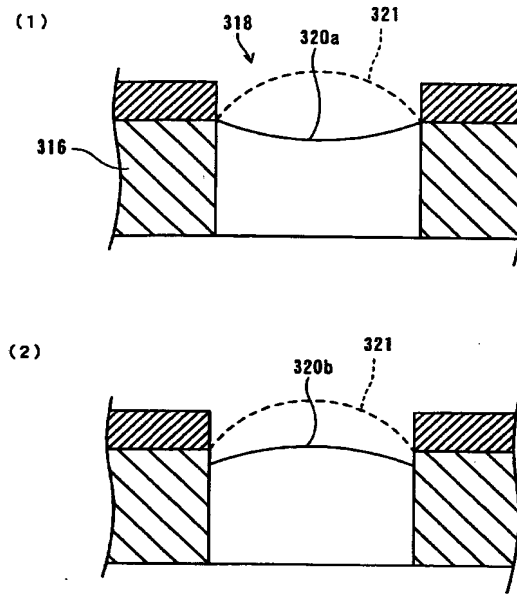
【図 9】



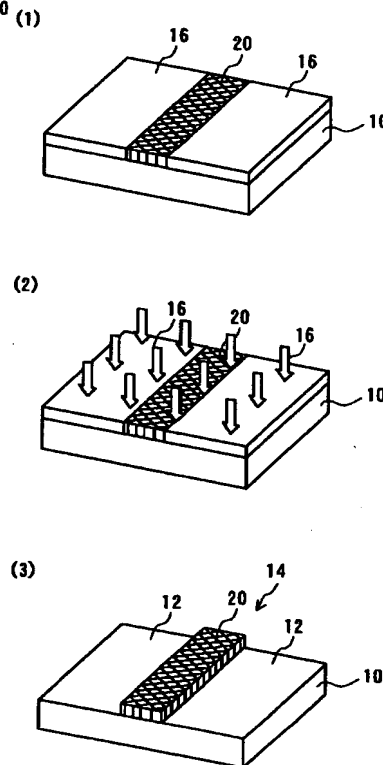
【図6】



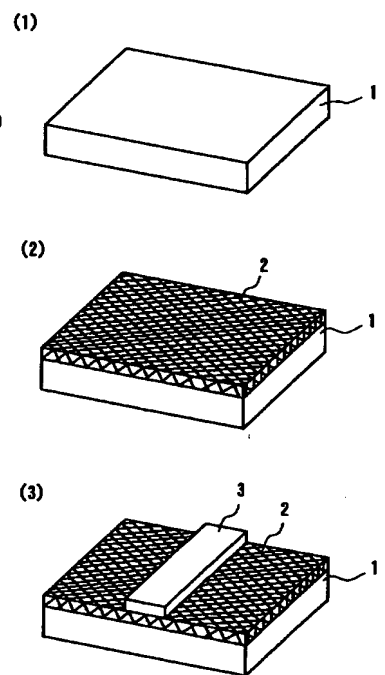
【図7】



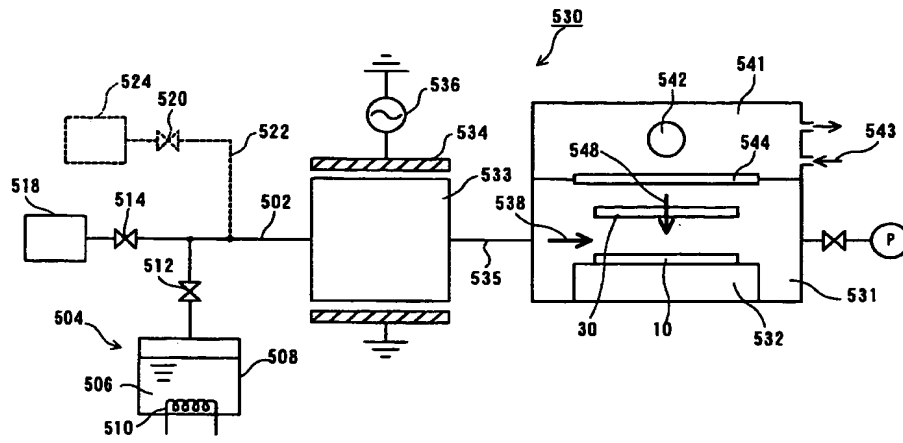
【図10】



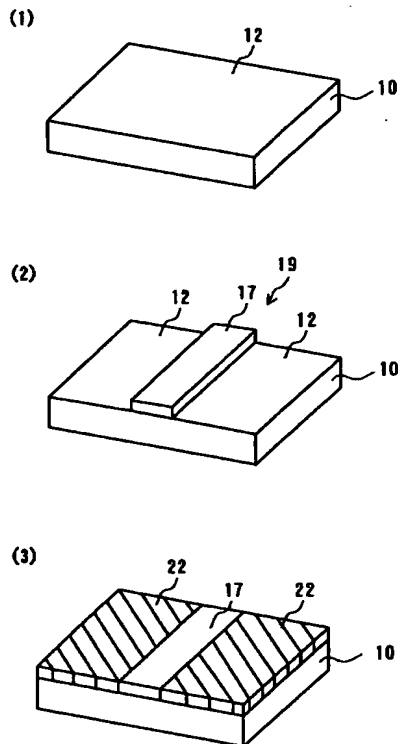
【図14】



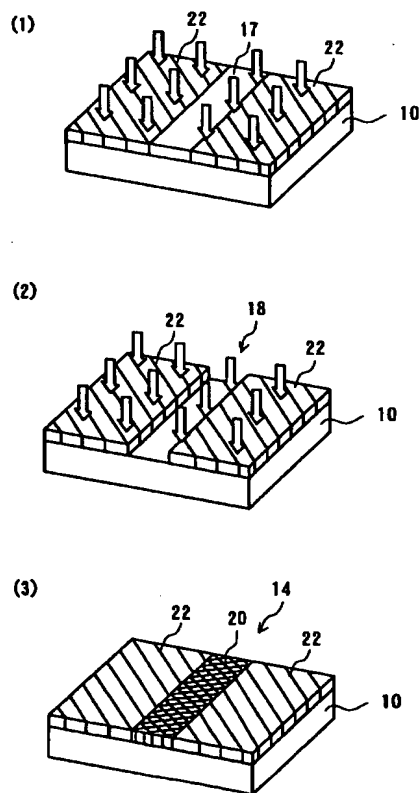
【図 11】



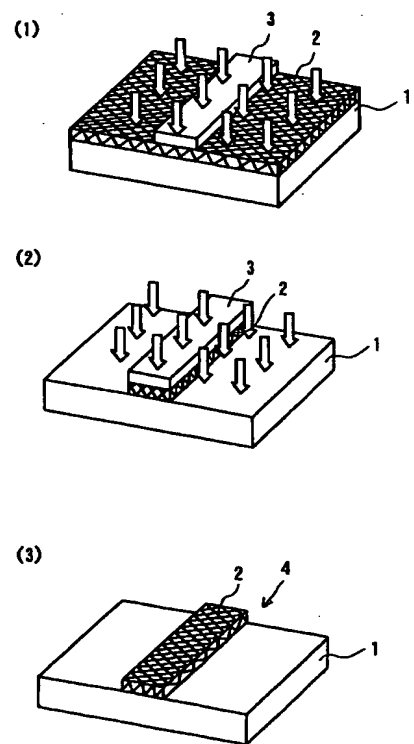
【図 12】



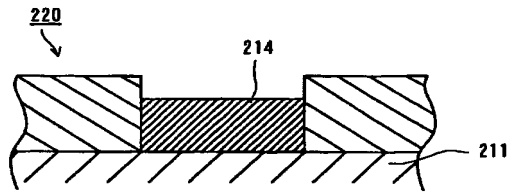
【図 13】



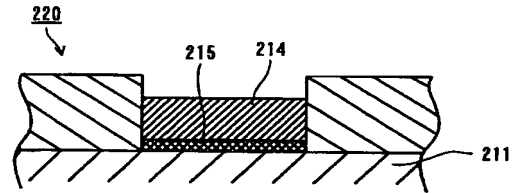
【図 15】



【図 16】



【図 17】



---

フロントページの続き

(72)発明者 宮川 拓也  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 佐藤 充  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 足助 慎太郎  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 2H088 FA23 HA02 MA16 MA20  
4M104 AA09 BB02 BB04 BB08 BB09  
BB36 DD21 DD46 DD51 DD75  
DD78  
5F033 HH08 HH11 HH13 HH14 HH38  
MM01 PP26 QQ00 QQ53 QQ73  
RR04 RR09 SS11 SS21 XX33